

3



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 35 063 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 199 35 063.9  
㉔ Anmeldetag: 28. 7. 1999  
㉕ Offenlegungstag: 1. 2. 2001

㉙ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 C 7/20**  
C 08 F 291/00  
C 09 K 7/00  
C 10 L 3/00  
F 17 D 1/00  
E 21 B 37/06

DE 199 35 063 A 1

㉚ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉛ Erfinder:  
Angel, Maximilian, Dr., 67105 Schifferstadt, DE;  
Neubecker, Karin, Dr., 67227 Frankenthal, DE;  
Sanner, Axel, Dr., 67227 Frankenthal, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ㉜ Pfropfpolymerisate als Gashydratinhibitoren  
㉝ Die Erfindung betrifft die Verwendung von Pfropfpolymerisaten als Gashydratinhibitoren.

DE 199 35 063 A 1

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Pffropfpolymerisaten als Gashydratinhibitoren.

Es ist bekannt, daß sich in Medien, die Gasmoleküle wie CO<sub>2</sub> oder Kohlenwasserstoffe, z. B. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkane, und Wasser enthalten, unter bestimmten Bedingungen Gashydrate, auch als Clathrathydrate bezeichnet, bilden können. Diese Gashydrate bestehen aus den genannten Gasmolekülen, die von einem "Käfig" aus Wassermolekülen umgeben sind. Solche Gashydrate treten auch in Wassererhaltenden Erdöl- oder Erdgasgemischen auf und können so z. B. beim Transport zu Verstopfung der Pipelines führen.

Um dies zu verhindern, werden den Erdöl- oder Erdgasmischungen Gashydratinhibitoren zugesetzt.

10 Aus der WO 96/41784 und WO 96/41785 sind Gashydratinhibitoren bekannt, die aus einem Copolymer des N-methyl-N-vinylacetamids (VTMA) bestehen.

Aus der US 5 420 370, US 5 432 292, WO 94/12 761 und der WO 95/32 356 sind polymere Additive zur Verhinderung von Clathrathydraten in flüssigen Systemen bekannt, die ein Comonomer mit einem Lactamring im Polymer aufweisen.

15 Insbesondere Polyvinylcaprolactam, aber auch Copolymere des Polyvinylcaprolactams mit z. B. Vinylpyrrolidon besitzen in wäßriger Lösung einen Trübungspunkt, d. h. eine bestimmte Temperatur, bei der das Polymer ausfällt (inverse Löslichkeit). Für reines Polyvinylcaprolactam beträgt diese Temperatur ca. 30 bis 35°C. Eine solche geringe Trübungstemperatur ist bei der Anwendung als Gashydratinhibitor unter Umständen von Nachteil, da das Polymer in der zu fördernden Gas/Öl/Wasser-Phase ausfallen kann, wenn diese Phase (das heißt auch das Wasser dieser Phase) eine erhöhte Temperatur besitzt, was in der Praxis durchaus vorkommen kann. Vielfach werden deshalb Copolymerisate des Vinylcaprolactams mit z. B. Vinylpyrrolidon oder auch anderen, den Trübungspunkt erhöhenden, hydrophilen Monomeren, z. B. auch ionischen Monomeren, die ionische Gruppen wie Carboxylgruppen, Sulfonatgruppen oder (quaternisierte) Ammoniumgruppen tragen, verwendet (WO 96/38492).

Aus der WO 96/38492 sind Gashydratinhibitoren bekannt, die ein Polymer enthalten, das einen 3- bis 15-gliedrigen Ring aufweist, der über ein bestimmtes Verbindungsglied (spacer) an das Polymergerüst gebunden ist.

Pffropfpolymeren an sich sind aus dem Stand der Technik bekannt. So beschreiben die deutschen Patentschriften DBP 1077430, 1081229, 1084917 und 1094457 Verfahren zur Herstellung verschiedener Pffropfpolymerisate wie zum Beispiel Pffropfpolymerisate von Polyvinylestern oder modifizierte Polyvinylalkohole. Die EP 285 038 offenbart die Verwendung von Pffropfpolymerisaten auf Basis von Polyalkylenoxiden als Vergrauungsinhibitoren. Die EP 44 995 offenbart Pffropfpolymeren des PVA.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Polymere für die Verwendung als Gashydratinhibitoren zur Verfügung zu stellen, die mit hoher Wirtschaftlichkeit herstellbar und variabel auf verschiedene technische Anforderungen einstellbar sind. Dazu müssen die Polymere so aufgebaut sein, daß sie mit unterschiedlichen Grenzflächen oder Oberflächen, insbesondere in komplexen Gas-Wasser-Gemischen, bei unterschiedlichen Temperaturen so wechselwirken, daß sich keine Gashydrate bilden, wobei zum Aufbau der Polymeren auch leicht verfügbare Monomere eingesetzt werden können.

Die Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung von Pffropfpolymerisaten als Gashydratinhibitoren.

Das Konzept, Pffropfpolymeren als Gashydratinhibitoren einzusetzen, ermöglicht maßgeschneidert einzelne Polymerkomponenten wie das Polymergrundgerüst (auch "Pffropfgrundlage" genannt) und die aufzupfropfenden Monomere auch bezüglich ihrer räumlichen Anordnung optimal aufeinander abzustellen.

40 Die Pffropfpolymerisate können als Ganzes wasserlöslich sein oder nur wasserdispergierbar. Sofern mit den üblichen Techniken eine Dispersion der Polymere in Wasser erzeugt werden kann, können die eingesetzten Pffropfpolymerisate für sich auch wasserunlöslich sein, wasserlösliche Pffropfpolymerisate sind jedoch bevorzugt. Die erfindungsgemäß verwendeten Pffropfpolymerisate können auch als sogenannte "Kammpolymere" vorliegen.

Die Pffropfpolymerisate können als Grundgerüst sowohl ein hydrophiles als auch ein hydrophobes Polymer aufweisen, wobei hydrophile Polymere als Grundgerüst bevorzugt sind. Es sind auch Polymere mit einem hydrophoben und einem hydrophilen Teil möglich. Als aufgepfropfte Einheiten kommt eine Vielzahl von Monomeren in Betracht. Gerade diese Variabilität des Systems macht einen Vorteil der vorliegenden Erfindung aus.

So können die Pffropfpolymerisate mit einer Reihe von Lösungsmitteln in Gemischen zur Gashydratinhibierung eingesetzt werden. Als Lösungsmittel für die Gashydratinhibitoren können Alkohole, z. B. Methanol, Isopropanol oder Butylglykol, aber auch Ether, insbesondere teilveretherte Glykole, verwendet werden, wobei bei einigen Lösungsmitteln synergistische Effekte möglich sind (siehe auch WO 98/19980). Aus Gründen der Handhabung, z. B. wegen Sicherheitsrisiken, und aus toxikologischen Gründen werden Lösungsmittel mit einem hohen Flammpunkt und geringer Wassergefährdungsklasse, wie z. B. Wasser oder Ethylenglykol, bevorzugt.

Die mögliche Verwendung von Wasser ist als besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Verwendung der Pffropfpolymeren anzusehen.

Aber auch Ethylenglykol kommt in Frage, das als chemisch enger Verwandter einiger bevorzugter Pffropfpolymerisate anzusehen ist. Als nachträglich (aus Gründen der Viskosität) zugegebenes Lösungsmittel kommen aber auch niedermolekulare Polyalkylenglykole, insbesondere Polyethylenglykol in Frage. Deren Vorteil liegt darin, daß sie einen hohen Flammpunkt (ca. 111°C bei Ethylenglykol), aber auch eine gute Aquatox aufweisen.

60 Selbst als Lösemittel für einen gegebenenfalls verwendeten organischen Starter (organisches Peroxid) bei der Herstellung der Pffropfpolymeren und für bei Raumtemperatur nicht flüssiges Monomer wie Vinylcaprolactam kann ein (niedermolekulares, flüssiges) Polyalkylenglykol, vorzugsweise Polyethylenglykol, verwendet werden.

Eine Möglichkeit, die Löslichkeit oder zumindest Dispergierbarkeit der Pffropfpolymeren in Wasser oder anderen polaren Lösungsmitteln zu erreichen, ist der Einsatz eines hydrophilen Grundgerüsts für das Pffropfpolymer. Als derartiges Grundgerüst kommen in Frage Polyalkylenglykole, Polyvinylalkohole, Polyvinylamide, Polyvinylpyrrolidon, Polyether, Polyester, Polyurethane, Polyacrylamid, Polysaccharide wie z. B. Stärke, Alginate, Pectine, Pflanzengummis, Caseine, Gelatine, Celluloseether wie z. B. Methylcellulose, Stärkeether, Polyalkylenimine, Polycarbonsäuren, Polyvinylsulfonsäuren oder Polyvinylphosphonsäuren oder Copolymere davon. Bevorzugt sind Polyalkylenglykole, insbesondere Poly-

ethylenglykole, Polyethylenimine, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylamin.

Als hydrophobe Polymergrundgerüste kommen in Frage: Polyalkylenglykole, wie Ethylenoxid/Propylenoxid-Co- oder Blockcopolymer, Polyether, Poly(meth)acrylsäureester, Polyolefine wie z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen, Polybutadien, Polyisopren, Polystyrol und Styrolcopolymer, Polyvinylacetat, Polyvinylether, Polyvinylformale, Polyvinylacetale, Polyvinylchlorid oder andere halogenierte Polyvinylverbindungen wie z. B. Polyvinylidenchlorid, Polychloropren, Polytrifluorchlorethylen, Polytetrafluorethylen, Polyacrylnitril, Polyamid, Polyurethane, Silicone, Polycarbonat, Polyterephthalat, Cellulose oder Celluloseester oder Polyoxymethylen oder Copolymer davon.

Bestimmte Polymere können je nach Zusammensetzung sowohl hydrophilen als auch hydrophoben Charakter haben. Es ist dem Fachmann geläufig, wie er die Zusammensetzung wählen muß, um dies jeweils zu erreichen.

Als aufpfropfbare Einheiten kommen Monomere in Frage, die an sich entweder wasserlöslich oder wasserunlöslich sind. Bevorzugt als Monomere sind N-Vinylactame, N-Vinylamide, insbesondere N-Vinyl-N-methylacetamid, Acrylester, Acrylamide und/oder Vinylester, wobei N-Vinylactame, insbesondere N-Vinylcaprolactam, besonders bevorzugt sind.

Die aufgepfropften Einheiten machen in der Regel 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% des Pfropfpolymeren aus.

Besonders vorteilhaft lassen sich Pfropfpolymerisate einsetzen, die ein hydrophiles Polymergrundgerüst und N-Vinylactame als aufgepfropfte Einheit aufweisen.

Die Erfindung betrifft daher auch Pfropfpolymerisate mit hydrophilen Polymeren mit mindestens einem Heteroatom in der Hauptkette als Grundgerüst und als aufgepfropfte Einheit N-Vinylcaprolactam sowie gegebenenfalls ein weiteres oben genanntes Monomer.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Pfropfpolymerisate mit einem Polyalkylenglykol, einem Polyalkylenimin, einem Polyether oder einem Polyurethan als Grundgerüst. Besonders bevorzugt ist Polyethylenglykol als Polymergrundgerüst und N-Vinylcaprolactam oder N-Vinylcaprolactam/Vinylacetat als aufgepfropftes Monomer.

Die erfindungsgemäß verwendeten Pfropfpolymerisate lassen sich in an sich bekannter Weise herstellen, wie z. B. in den DE 10 77 430 oder 10 84 917 beschrieben.

Gemäß diesen Druckschriften wird zunächst (in der Regel) eine Mischung aus Monomer (Vinylacetat)/Polyalkylenglykol/Initiator hergestellt, was jedoch prinzipielle Sicherheitsfragen aufwirft. Dann wird ein Teil der Mischung anpolymerisiert, der Rest wird über einen Zulauf zugegeben und – gegebenenfalls unter Zusatz von Lösungsmittel – fertigpolymerisiert.

Auch das in der EP 0 219 048 beschriebene Verfahren (Seite 2, Zeilen 49 ff.) kann eingesetzt werden, wobei z. B. Polyalkylenoxid vorgelegt wird und Monomer (Vinylacetat) und Starter auf einmal, absatzweise oder kontinuierlich zugefügt werden. Auch das zur Herstellung der Pfropfpolymerisate in der EP 0 285 038 (Polyalkylenoxid, Vinylpyrrolidon, Vinylester) beschriebene Verfahren ist zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polymerisate geeignet.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäß verwendeten Pfropfpolymerisate so hergestellt, daß die Gesamtmenge oder die überwiegende Menge an Grundpolymer, z. B. Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von typisch 200 bis 40000, bevorzugt 600 bis 10000, besonders bevorzugt 1500 bis 6000 g/mol, in einen gerührten Reaktor vorgelegt und, gegebenenfalls bis zur Verflüssigung, aufgeheizt wird.

Dann wird das Monomer, z. B. Vinylcaprolactam – gegebenenfalls in einer Abmischung mit einem Lösungsmittel, z. B. Ethylenglykol, – und ein peroxidischer Starter (z. B. tertiär-Butylperoxi-2-ethylhexanoat) – gegebenenfalls in einer Abmischung mit einem Lösungsmittel, z. B. Methanol – in getrennten Zuläufen bei einer Temperatur der Vorlage von z. B. 80°C über mehrere Stunden zudosiert. Sollte die Viskosität im Verlauf der Reaktion zu hoch werden, kann eine entsprechende Menge eines Lösungsmittels, bevorzugt Wasser oder Ethylenglykol, zugegeben werden. Die Zugabe kann entweder bereits vor oder zu Beginn der Pfropfreaktion erfolgen, vorzugsweise jedoch zu einem möglichst späten Zeitpunkt während der Pfropfreaktion, am besten erst nach Abschluß der Pfropfreaktion. Die zudosierte Menge an Lösungsmittel sollte möglichst gering gehalten werden.

Nach Abschluß der Reaktion kann nachpolymerisiert werden, z. B. durch Zugabe eines weiteren Initiators, gegebenenfalls auch unter Druck bei erhöhter Temperatur.

Das fertige Polymerisat kann mit jedem beliebigen Lösungsmittel verdünnt werden; vorzugsweise empfiehlt sich eine Verdünnung mit Wasser oder Ethylenglykol oder einer Mischung aus beiden.

Der Umsatz der Pfropfreaktion läßt sich in vielen Fällen am besten indirekt dadurch bestimmen, daß die Trübungstemperatur des Pfropfpolymerisats im Vergleich zu einem nicht nichtgepfropften Polymerisat bestimmt wird. Üblicherweise wird hierzu das Polymerisat getrocknet und aus dem trockenen Polymerisat z. B. eine wäßrige Lösung hergestellt, deren Eintrübung bzw. Ausfallen des Polymerisats als Funktion der Temperatur in einfacher Weise bestimmt werden kann.

Der Trübungspunkt kann gemäß der DIN 53 917 bestimmt werden. Die Pfropfpolymerisate können zur Verwendung als Gashydratinhibitoren auch mit anderen geeigneten Mitteln in Kombination eingesetzt werden.

Diese anderen Mittel können andere Polymere wie Hydroxyalkylcellulosen, Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylcaprolactam, aber auch Alkohole, wie Methanol, Ethanol oder Ethylenglykol oder wasserlösliche Salze, bevorzugt in einer Menge von 1 bis 3,5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des gesamten flüssigen Systems, sein.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Verhinderung oder Verminderung der Bildung von Gashydraten in flüssigen oder gasförmigen Systemen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß den flüssigen Systemen ein Pfropfpolymer zugegeben wird.

Die K-Werte der erfindungsgemäß eingesetzten Pfropfpolymeren (bestimmt nach Fikentscher, Cellulose Chemie, 13, 58–64, 71–74, 1932; 1%ige wässrige Lösung, 20°C,  $K = k \cdot 10^3$ ) betragen 10 bis 120, bevorzugt 15 bis 90, insbesondere 20 bis 60. Die Molekulargewichte der Pfropfpolymeren ( $M_w$ ) betragen 2000 bis zu 1 000 000, bevorzugt 5000 bis 300 000, besonders bevorzugt 10 000 bis 100 000.

Die erfindungsgemäß als Gashydratinhibitoren verwendbaren Pfropfpolymerisate sind sowohl in rein wäßriger Lösung als auch in Lösungsmittelgemischen, z. B. Wasser/Alkohol, insbesondere Ethylenglykol, einsetzbar. Nach Abtrennung des Lösungsmittels und gegebenenfalls Trocknung sind die Polymeren auch in Pulverform einsetzbar. Wenn die

# DE 199 35 063 A 1

Pfropfpolymeren einen hydrophilen Charakter aufweisen, sind derartige Pulver für den erfindungsgemäßen Zweck an der Stelle ihres Einsatzes in den Wasser enthaltenden Medien, die zur Gashydratbildung neigen, gut redispersierbar bzw. gut wieder auflösbar.

Die Polymere werden den flüssigen Systemen, d. h. den Erdöl- oder Erdgasgemischen in den üblichen Mengen zugesetzt, die der Fachmann den jeweiligen Gegebenheiten anpaßt.

## Beispiele

### Beispiel 1

		g	Gew.-%	
10	Vorlage	Pluriol E 6000	300	50
	Zulauf 1	Vinylcaprolactam	150	25
15		Vinylacetat	150	25
	Zulauf 2	tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat (98 %ig)	4	=1,3 %
		Methanol	30	bezogen auf Monomere
20	Zulauf 3	VE-Wasser	900	

Pluriol E 6000: Polyethylenglykol mit MG 6000

25 Die Vorlage wurde in einer 2-l-HWS-Rührapparatur unter leichtem Stickstoffstrom bei 150 upm gerührt und auf 100°C Außentemperatur aufgeheizt.

Nachdem das Polyethylenglykol mit Molekulargewicht 6000 (Pluriol E 6000, BASF AG) in der Vorlage vollständig geschmolzen ist, wurde 10% vom Zulauf 2 zur Vorlage zugegeben und 5 min gerührt. Danach wurden die Zulaufe 1 und 2 in jeweils 5 h zugetropft. Nach dem Ende der Zulaufe wurde 3 h nachpolymerisiert. Danach wurde der Zulauf 3 in 30 min. zugegeben und dann abgekühlt.

30 Feststoffgehalt Gew.-%: 38,1

K-Wert: 21,6 (gemessen 1%ig in Ethanol)

### Beispiel 2

35 Herstellung analog Beispiel 1, Versuch bei 100°C Außentemperatur. Vgl. Tabelle 1.

### Beispiel 3

		g	Gew.-%	
40	Vorlage	PTHF 1000 *	180	30
		Teilmenge Zulauf 2	7	
	Zulauf 1	Vinylacetat	60	10
45		Vinylpyrrolidon	315	52,5
	Zulauf 2	tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat (98 %ig)	4,5	=1,1 %
		Methanol	45	bezogen auf Monomere
50	Zulauf 3	Vinylpyrrolidon	45	7,5
	Zulauf 4	tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat (98 %ig)	1,3	=0,3 %
		Methanol	13	bezogen auf Monomere
55	Zulauf 5	VE-Wasser	880	

\* Polytetrahydrofuran mit MG 1000 (hydrophob)

Der Versuch wurde in einem gerührten 6-l-Juvo-Kessel durchgeführt. Der Kessel wurde 3 mal mit 10 bar Stickstoff abgedrückt. Die Vorlage wird mit der Teilmenge Zulauf 2 auf ca. 95°C Innentemperatur aufgeheizt. Bei 95°C wurden die Zulaufe 1 und 2 gestartet. Der Zulauf 1 wurde in 6 h, der Zulauf 2 in 8 h zudosiert. Nach Ende des Zulaufs 1 wurde der Zulauf 3 in 1,5 h zudosiert. Nach Ende des Zulaufs 2 wurde 1 h nachpolymerisiert. Der Zulauf 4 wurde in 2 h bei (weiterhin) 95°C zudosiert. Nach Ende des Zulaufs 4 wurde noch 3 h bei 95°C nachpolymerisiert. Danach wurde der Zulauf 5 in 30 min. zugeben und dann abgekühlt.

### Beispiel 4

Herstellung analog Beispiel 1, Versuch bei 90°C Außentemperatur. Vgl. Tabelle 1.

## Beispiel 5

Herstellung analog Beispiel 1 (im Gegensatz zu Beispiel 1 braucht PTHF 250 (Polytetrahydrofuran mit MG 250, hydrophil) – eine klare Lösung – nicht mehr aufgeschmolzen werden). Versuch bei 100°C Außentemperatur. Vgl. Tabelle 1.

## Beispiel 6

Herstellung analog Beispiel 1, Versuch bei 80°C Außentemperatur. Vgl. Tabelle 1.

Da der Versuch nach Ende der Zulaufe 1 und 2 sehr viskos wurde, wurde eine Teilmenge des Zulaufs 3 (300 g Wasser) bereits während der Nachpolymerisation zugegeben. Die Restmenge Wasser wurde vor dem Abkühlen zugegeben.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Beispielversuche

Bsp.	Initiator		PG**		VCap	VAc	VP	K-Wert ***	FG
	Typ	G.-%*		G.-%	G.-%	G.-%	G.-%		G.-%
1	tBPEHA	1,3	Pluriol E 6000	50	25	25		21,6	38,1
2	tBPEHA	1,6	Pluriol E 6000	60	40			22,8	40,1
3	tBPEHA	1,4	PTHF 1000	30		10	60	22,9	38,5
4	tBPPIV	1,3	Pluriol E 6000	50	40	10		23,9	39,3
5	tBPEHA	1,2	PTHF 250	35	30		35	22,5	40,1
6	tBPPIV	1,4	Pluriol E 6000	50	30		20	26,4	40,4

\* bezogen auf Monomer

\*\* PG = Pfropfgrundlage

\*\*\* 1%ig in Ethanol

G.-% Gewichts-%

tBPEHA tertiär-Butylperoxi-2-ethylhexanoat

tBPPIV tertiär-Butylperoxipivalat

PTHF (250) Polytetrahydrofuran (Molgewicht)

VCap Vinylcaprolactam

VAc Vinylacetat

VP Vinylpyrrolidon

FG Feststoffgehalt

Tabelle 2

Einfriertemperatur-Ergebnisse (Ballstop-Methode) und Trübungspunkte (0,5 Gew.-% Polymer in Wasser)

Beispiel	Ball-stop °C	Trübungs- punkt °C	Bemerkungen
Vergleich 1	4,0	---	Nullwert Ballstop (ohne Polymer)
Vergleich 2	0,5	32	Vinylcaprolactam-Homopolymer (K-Wert 20)
Vergleich 3	3,0	> 100	Vinylpyrrolidon-Homopolymer (K-Wert 20)
1	2,0	80	
2	1,5	90	Bei 50°C minimale Trübung (verschwindet wieder)
3	2,5	90	Geringfügig getrübt
4	1,5	90	Bei 40°C minimale Trübung (verschwindet wieder)
5	1,0	75	
6	1,5	65	

Die "Einfrier-Temperatur" wurde nach der "Ball-Stop-Methode" analog der in Beispiel 1 der WO95/32356 beschriebenen Testmethode gemessen.

Diese Methode bezieht sich auf zu prüfende Einfrierpunkte von Wasser/THF-Gemischen durch Zusatz verschiedener Polymere (Nachweis der Hydratbildung), die 0,5%ig in einem Wasser/THF(81/19 Gew.-%)-Gemisch eingefroren werden.

Zur Ermittlung des Einfrierpunktes verschiedener Polymere/(Wasser/THF)-Gemische sind folgende Gerätschaften, sowie Reagenzien nötig:

- Wasser/THF-Gemisch (81/19 Gew.-%)
- Julabo F 18 Temperierbad mit Kältemischung Wasser/Ethylenglykol (5/1)
- Multifix-Constant-Rührer
- Halterung für Reagenzgläser (5 ml)
- Edelstahlkugeln zur besseren Durchmischung im Reagenzglas

Es wird eine 0,5%ige Lösung des zu untersuchenden Polymers in Wasser/THF (81/19) hergestellt. Das Reagenzglas wird zu 2/3 gefüllt, mit einem Edelstahlkugeln versehen, verschlossen und in der Reagenzglashalterung befestigt. Die Messung wird bei 4°C Badtemperatur und einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 20 upm gestartet und stündlich die Temperatur um 0,5°C erniedrigt bis die Probe eingefroren ist bzw. sich die Stahlkugel im Reagenzglas nicht mehr bewegt oder die Temperatur von 0°C erreicht ist. Parallel zu jeder Messung läuft eine Blindprobe.

#### Patentansprüche

1. Verwendung von Pffropfpolymerisaten als Gashydratinhibitoren.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pffropfpolymerisate ein hydrophiles und/oder hydrophobes Polymergrundgerüst aufweisen.
3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als hydrophiles Polymergrundgerüst Polyalkylen-glykole, Polyvinylalkohole, Polyvinylamide, Polyvinylpyrrolidon, Polyether, Polyester, Polyurethane, Polyacryla-mid, Polysaccharide, Celluloseether, Polyalkylenimine, Polycarbonsäuren, Polyvinylsulfonsäuren oder Polyvinylp-hosphonsäuren oder Copolymerisate davon eingesetzt werden.
4. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als hydrophobe Polymergrundgerüste Polyalkylen-glykole, wie Ethylenoxid/Propylenoxid-Co- oder Blockcopolymere, Polyether, Poly(meth)acrylsäureester, Polyole-fine, Polystyrol oder Styrolcopolymere, Polyvinylacetat, Polyvinylether, Polyvinylformale, Polyvinylacetale, Poly-vinylchlorid oder andere halogenierte Polyvinylverbindungen, Polyacrylnitril, Polyamid, Polyurethane, Silicone, Polycarbonat, Polyteterephthalat, Cellulose, Celluloseether oder Celluloseester oder Polyoxymethylen oder Copoly-merisate davon eingesetzt werden.
5. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pffropfpolymerisate als aufgepfropfte Einheiten wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Monomere enthalten.
6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die aufgepfropften Einheiten 10 bis 90 Gew.-% des Pffropfpolymerisats ausmachen.
7. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als aufgepfropfte Einheiten N-Vinylactame, N-Vi-nylamide, Acrylester, Acrylamide und/oder Vinylester eingesetzt werden.
8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als aufgepfropfte Einheit N-Vinylcaprolactam ein-

gesetzt wird.

9. Pfropfpolymerisate, bestehend aus einem hydrophilen Polymergrundgerüst mit mindestens einem Heteroatom in der Hauptkette und N-Vinylactamen sowie gegebenenfalls einem weiteren Monomer gemäß Anspruch 7 als aufgepfropfte Einheit.

10. Pfropfpolymerisate nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophile Polymergrundgerüst ein Polyalkylenglykol, ein Polyalkylenimin, ein Polyether oder ein Polyurethan ist.

11. Pfropfpolymerisate nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophile Polymergerüst Polyethylenglykol ist.

12. Pfropfpolymerisate nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die aufgepfropfte Einheit N-Vinylcaprolactam sowie gegebenenfalls ein Vinylester ist.

13. Verfahren zur Verhinderung oder Verminderung der Bildung von Gashydraten in flüssigen oder gasförmigen Systemen, dadurch gekennzeichnet, daß den flüssigen oder gasförmigen Systemen ein Pfropfpolymer zugesetzt wird.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -